

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 54 697.5

Anmeldetag: 23. November 2002

Anmelder/Inhaber: Philips Intellectual Property & Standards GmbH,
Hamburg/DE

(vormals: Philips Corporate Intellectual Property
GmbH)

Bezeichnung: Vakuumelektronenröhre mit Oxidkathode

IPC: H 01 J 1/142

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 02. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

libert

BEST AVAILABLE COPY

BESCHREIBUNG

Vakuumelektronenröhre mit Oxidkathode

Die Erfindung betrifft eine Vakuumelektronenröhre, insbesondere eine Kathodenstrahlröhre, ausgerüstet mit mindestens einer

5

Oxidkathode, die einen Kathodenträger mit einer Kathodenbasis aus einem Kathodenmetall und eine Kathodenbeschichtung aus einem elektronenemittierenden Material, das ein Erdalkalioxid, ausgewählt aus der Gruppe der Oxide des Calciums, Strontiums und Bariums enthält, umfasst.

10

Eine Kathodenstrahlröhre besteht aus vier Funktionsgruppen:

15

- Elektronenstrahlerzeugung in der Elektronenkanone,
- Strahlfokussierung durch elektrische oder magnetische Linsen
- Strahlablenkung zur Rastererzeugung und
- Leuchtschirm oder Bildschirm.

20

Zu der Funktionsgruppe der Elektronenstrahlerzeugung gehört eine elektronenemittierende Kathode, die den Elektronenstrom in der Kathodenstrahlröhre erzeugt und die von einem Steuergitter, z. B. einem Wehnelt-Zylinder mit einer Lochblende auf der Stirnseite, umgeben ist.

25

Eine elektronenemittierende Kathode für eine Kathodenstrahlröhre ist üblicherweise eine punktförmige heizbare Oxidkathode mit einer elektronenemittierenden, oxidhaltigen Kathodenbeschichtung. Wird die Oxidkathode aufgeheizt, werden Elektronen aus der emittierenden Beschichtung in das umgebende Vakuum ausgedampft. Spannt man den Wehnelt-Zylinder gegenüber der Kathode vor, so lässt sich die Menge der austretenden Elektronen und damit der Strahlstrom der Kathodenstrahlröhre steuern.

Die Menge der Elektronen, die von der Kathodenbeschichtung emittiert werden können, hängt von der Austrittsarbeit (work function) des elektronenemittierenden Materials ab. Nickel, das in der Regel als Kathodenbasis verwendet wird, hat selbst eine relativ hohe Austrittsarbeit. Deshalb wird das Metall der Kathodenbasis üblicherweise noch mit einem Material beschichtet, dessen Hauptaufgabe es ist, die elektronenemittierenden Eigenschaften der Kathodenbasis zu verbessern. Charakteristisch für die elektronenemittierenden Beschichtungsmaterialien von Oxidkathoden in Kathodenstrahlröhren ist es, dass sie ein Erdalkalimetall in der Form des Erdalkalimetalloxids enthalten.

Um eine Oxidkathode herzustellen, wird beispielsweise ein entsprechend geformtes Blech aus einer Nickellegierung mit den Carbonaten der Erdalkalimetalle in einer Bindemittelzubereitung beschichtet. Während des Auspumpens und Ausheizens der Kathodenstrahlröhre werden die Carbonate bei Temperaturen von etwa 1000°C in die Oxide umgewandelt. Nach diesem Abbrennen der Kathode liefert sie bereits einen merklichen Emissionsstrom, der allerdings noch nicht stabil ist. Es folgt noch ein Aktivierungsprozess. Durch diesen Aktivierungsprozess wird das ursprünglich nichtleitende Ionengitter der Erdalkalioxide in einen elektronischen Halbleiter verwandelt, indem Störstellen vom Donator-Typ in das Kristallgitter der Oxide eingebaut werden. Die Störstellen bestehen im wesentlichen aus elementarem Erdalkalimetall, z. B. Calcium, Strontium oder Barium. Weiterhin werden Sauerstofffehlstellen gebildet. Die Elektronenemission und Elektronenleitung der Oxidkathoden basiert auf einem Störstellenmechanismus oder einer Emission aus elementarem Barium an der Oberfläche der Oxidkatode. Der Aktivierungsprozess hat den Zweck, eine genügende Menge von überschüssigem, elementarem Erdalkalimetall zu schaffen, durch das die Oxide in der elektronenemittierenden Beschichtung bei einer vorgeschriebenen Heizleistung den maximalen Emissionsstrom liefern können. Einen wesentlichen Beitrag zu dem Aktivierungsprozess leistet die Reduktion des Bariumoxids zu elementarem Barium durch Legierungsbestandteile ("Aktivatoren") des Nickels aus der Kathodenbasis.

Wichtig für die Funktion einer Oxidkathode und deren Lebensdauer ist es, dass immer wieder erneut elementares Erdalkalimetall zur Verfügung steht. Die Kathodenbeschichtung verliert nämlich während der Lebensdauer der Kathode ständig Erdalkalimetall. Teils verdampft langsam das Kathodenmaterial insgesamt wegen der hohen Temperatur an der Kathode, teils wird es durch den Ionenstrom in der Kathodenstrahlröhre abgesputtert.

Allerdings wird zunächst das elementare Erdalkalimetall durch Reduktion des Erdkalioxids am Kathodenmetall bzw. am Aktivormetall immer wieder nachgeliefert. Die Nachlieferung wird jedoch verringert, wenn sich zwischen der Kathodenbasis und dem elektronenemittierenden Material mit der Zeit eine dünne, aber hochohmige Sinterschicht (Interface) aus Erdkalisilikat oder Erdkalialuminat durch Umsetzung der Aktivoren bildet. Die Lebensdauer wird auch dadurch beeinflusst, dass sich der Vorrat an Aktivormetall in der Nickellegierung der Kathodenbasis mit der Zeit erschöpft.

15

Aus EP 0 482 704 A ist eine Oxidkathode bekannt, deren Träger im wesentlichen aus Nickel besteht und mit einer Schicht aus einem elektronenemittierenden Material beschichtet ist, das Erdalkalimetalloxide, Barium und ein Seltenerdmetall umfasst, wobei die Zahl der Seltenerdmetallatome in dem elektronenemittierenden Material bezogen auf die Zahl der Erdalkalimetallatome 10 bis 500 ppm beträgt und die Seltenerdmetallatome im wesentlichen gleichmäßig über den oberen Teil der Schicht aus einem elektronenemittierenden Material verteilt sind.

20

Weiterhin ist aus DE 10045406 eine Kathodenstrahlröhre, ausgerüstet mit mindestens einer Oxidkathode, die einen Kathodenträger mit einer Kathodenbasis aus einem Kathodenmetall und eine Kathodenbeschichtung aus einem elektronenemittierenden Material mit Oxidpartikeln umfasst, wobei die Oxidpartikel ein Erdkalioxid, ausgewählt aus der Gruppe der Oxide des Calciums, Strontiums und Bariums, das mit einer Oxiddotierung in einer Menge von 120 bis maximal 500 ppm aus einem Oxid, ausgewählt aus den Oxiden des Scandiums, Yttriums, Lanthans, Cers, Praseodyms, Neo-

25

30

dymms, Samariums, Europiums, Gadoliniums, Terbiums, Dysprosiums, Holmiums, Erbiums, Thuliums, Ytterbiums und Lutetiums, dotiert ist, enthalten und das elektronenemittierende Material eine elektrische Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bis $12,5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ hat.

5

Der Zusatz von Seltenerdmetalloxiden verbessert die Austrittsarbeit der Oxidkathode, die Lebensdauer der Oxidkathode wird jedoch nicht erhöht.

10

Es ist eine Aufgabe der Erfindung eine Vakuumelektronenröhre zur Verfügung zu stellen, deren Strahlstrom gleichmäßig ist, über lange Zeit konstant bleibt und reproduzierbar herstellbar ist.

15

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch eine Vakuumelektronenröhre, ausgerüstet mit mindestens einer Oxidkathode, die einen Kathodenträger mit einer Kathodenbasis aus einem Kathodenmetall und einem Kathodenkörper mit einer Kathodenbeschichtung aus einem elektronenemittierenden Material, das ein Erdalkalioxid, ausgewählt aus der Gruppe der Oxide des Calciums, Strontium und Bariums und einen Sinterinhibitor umfasst.

20

Die Erfindung beruht auf dem Grundgedanken, dass in einer Vakuumelektronenröhre mit einer Oxidkathode die Lebensdauer der Oxidkathode verlängert wird, wenn nicht nur die Bildung einer Sinterschicht an der Kathodenbasis, sondern auch die langsame Versinterung des elektronenemittierenden Materials insgesamt sowie die Wanderung und Koagulation der Barium-Cluster während des Einsatzes der Oxidkathode verhindert

25

werden.

30

In einem amorphen elektronenemittierenden Material hemmt der Sinterinhibitor die Bildung von Kristalliten und in einem kristallinen elektronenemittierenden Material hemmt er das Kornwachstum der Kristallite. Das Auftreten einer breiten Korngrößenverteilung bei den Kristalliten und das Auftreten von Riesenkörnern wird dadurch

vermieden. Eine Schrumpfung und Reduzierung der spezifischen Oberfläche und damit Verringerung der Menge des die Oberfläche bedeckenden Bariums wird verhindert.

5 Es wird auch vermieden, dass sich bei angelegter Spannung Strompfade ausbilden können, die zur lokalen Überlastung mit der Folge von Funktionsbeeinträchtigungen bis hin zur Zerstörung des Bauteils führen.

10 Eine Vakuumelektronenröhre mit einer derartigen Oxidkathode hat über einen langen Zeitraum hin einen gleichmäßigen Strahlstrom, weil durch die kontrollierte und reduzierte Sinterung die sekundäre Porenstruktur in der Oxidkathode, die sich bei der Zersetzung der Karbonate während der Herstellung gebildet hat, erhalten bleibt.

15 Durch die kontinuierliche Barium-Nachführung wird eine Erschöpfung der Elektronenemission, wie man die von herkömmlichen Oxidkathoden kennt, vermieden. Es können ohne Gefährdung der Kathodenlebensdauer wesentlich höhere Strahlstromdichten realisiert werden. Das kann auch ausgenutzt werden, um die notwendigen Elektronenstrahlströme aus kleineren Kathodenbereichen zu ziehen. Die Spotgröße des Kathodenflecks ist entscheidend für die Güte der Strahlfokussierung auf dem Bildschirm. Die Bildschärfe über den gesamten Schirm wird erhöht. Da die Kathoden zudem langsamer altern, 20 können Bildhelligkeit und Bildschärfe auf hohem Niveau über die gesamte Lebensdauer der Röhre stabil gehalten werden. Auflösung und Helligkeit der CRT sind verbessert. Die Betriebstemperatur der Kathode kann niedriger gehalten werden bei gleicher Helligkeit und Auflösung.

25 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass der Sinterinhibitor aus der Gruppe der Siliziumoxide, Nioboxide, Aluminiumoxide, Zirkonoxide und des Magnesiumoxids ausgewählt ist.

30 Besonders bevorzugt ist ZrO_2 als Sinterinhibitor. ZrO_2 reichert sich an den Korngrenzen an und vermindert die Diffusion durch die Korngrenzen und entlang der Korngrenzen.

Dadurch wird das weitere Kornwachstum verhindert und die ursprüngliche poröse Struktur des elektronenemittierenden Materials bleibt erhalten.

5 Vorteilhafte Wirkungen werden durch die Erfindung gegenüber dem Stand der Technik erreicht, wenn der Sinterinhibitor aus Aluminiumsesquioxid besteht. Dadurch wird die Barium-Emission örtlich und zeitlich uniformer. Man erhält Oxidkathoden mit höherer Gleichstrombelastbarkeit und Lebensdauer.

10 Besonders vorteilhafte Wirkungen gegenüber dem Stand der Technik entfaltet die Erfindung, wenn das elektronenemittierende Material eine Dotierung mit einem Metallion mit einer Ionenwertigkeit $\neq 2$ enthält.

15 Eine Dotierung mit Ionen mit einer höheren oder niedrigeren Ionenwertigkeit als die der Erdalkalielemente erzeugt Leerstellen (vacancies) und Zwischengitterplätzen (interstitial sites) im Kristallgitter des elektronenemittierenden Materials und erhöht dadurch die Leitfähigkeit des elektronenemittierenden Materials. Die erzeugten Leerstellen und Zwischengitterplätze erhöhen aber gleichzeitig auch die Diffusionsgeschwindigkeit im elektronenemittierenden Material und beschleunigen dadurch die Sinterung.

20 Insbesondere kleine dreiwertige Ionen, z. B. Yttrium (III), sind dafür bekannt, dass sie die Leitfähigkeit des elektronenemittierenden Materials verbessern. Es wurde aber auch gefunden, dass sie die Sinterung der elektronenemittierenden Materialien besonders beschleunigen.

25 Deshalb ist der Einsatz eines Sinterinhibitors in einer Oxidkathode mit einer Dotierung mit Ionen in einer Ionenwertigkeit $\neq 2$ besonders wirkungsvoll.

30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann es bevorzugt sein, dass das elektronenemittierende Material eine Dotierung mit einem Metallion, ausgewählt aus den dreiwertigen Ionen des Lanthans, Cers, Praseodyms, Neodyms, Samariums, Europiums,

Gadoliniums, Terbiums, Dysprosiums, Holmiums, Erbiums, Thuliums, Ytterbiums und Lutetiums und dem vierwertigen Ion des Thoriums, enthält.

Bei diesem Kathodentyp ist die Unempfindlichkeit gegen Vergiftung, insbesondere gegen Vergiftung durch Sauerstoff, hervorzuheben. Sie hat eine gleichmäßige Emission und lässt sich reproduzierbar herstellen. Der gefundenen Neigung dieser Metallionen die Versinterung des elektronenemittierenden Materials zu erhöhen, wird durch die Kombination mit dem erfindungsgemäßen Sinterinhibitor effektiv entgegengewirkt.

10 Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das elektronenemittierende Material weiterhin Metallpartikel eines Metalls, ausgewählt aus der Gruppe des Yttriums, Scandiums, Europiums, Terbiums, Zirkoniums, Titans und Hafniums, um die Leitfähigkeit zu verbessern.

15 Besonders bevorzugt ist ein Zusatz an Metallpartikeln in einer Menge von 50 ppm bis 3000 ppm.

20 Die Erfindung betrifft auch eine Oxidkathode, die einen Kathodenträger mit einer Kathodenbasis aus einem Kathodenmetall und eine Kathodenbeschichtung aus einem elektronenemittierenden Material, das ein Erdalkalioxid, ausgewählt aus der Gruppe der Oxide des Calciums, Strontium und Bariums, und einen Sinterinhibitor umfasst.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand einer Figur und eines Ausführungsbeispiels weiter erläutert.

25 Fig. 1 zeigt einen schematischen Querschnitt durch eine Ausführungsform der Kathode nach der Erfindung.

Eine Vakuumelektronenröhre ist mit einem Elektronenstrahlerzeugungssystem ausgestattet, das üblicherweise eine Anordnung aus einer oder mehreren Oxidkathoden ent-
30 hält.

Eine Oxidkathode nach der Erfindung umfasst einen Kathodenträger mit einer Kathodenbasis und eine Kathodenbeschichtung. Der Kathodenträger enthält die Heizung und die Basis für den Kathodenkörper. Als Kathodenträger können die aus dem Stand der Technik bekannten Konstruktionen und Materialien verwendet werden.

5

In der in Fig. 1 gezeigten Ausführungsform der Erfindung besteht die Oxidkathode aus einem Kathodenträger, d.h. aus einem zylindrischen Röhrchen 1, in das der Heizdraht 2 eingesetzt ist, mit einer Kappe 3, die die Kathodenbasis bildet und aus einer Kathodenbeschichtung 5, die den eigentlichen Kathodenkörper 4 darstellt.

10

Das Material der Kathodenbasis ist üblicherweise eine Nickellegierung. Die Nickellegierung kann beispielsweise aus Nickel mit einem Legierungsanteil aus einem reduzierend wirkenden Aktivatorelement, ausgewählt aus der Gruppe Silizium, Magnesium, Aluminium, Wolfram, Molybdän, Mangan und Kohlenstoff bestehen.

15

Der Kathodenbeschichtung enthält ein elektronenemittierendes Material. Der Hauptbestandteil des elektronenemittierenden Materials ist ein Erdalkalioxid, bevorzugt Bariumoxid, zusammen mit Calciumoxid oder/und Strontiumoxid. Sie werden als ein physikalisches Gemenge von Erdalkalioxiden oder als binäre oder ternäre Mischkristalle der Erdalkalimetalloxide angewandt. Bevorzugt ist ein ternäres Erdalkalimischkristalloxid aus Bariumoxid, Strontiumoxid und Calciumoxid oder ein binäres Gemisch aus Bariumoxid und Strontiumoxid.

20

Die Kathodenbeschichtung enthält weiterhin einen Sinterinhibitor. Die Inhibitorwirkung kann nach verschiedenen Mechanismen bewirkt werden:

25

- Der Sinterinhibitor wirkt passivierend durch die Bildung zusammenhängender Deckschichten auf den Korngrenzen.
- - Der Sinterinhibitor bildet eine separate Phase, die die Korngrenzen der sinternden Phase trennt.

30 -

- - Der Sinterinhibitor beeinflusst das Verhältnis von freier Oberflächenenergie und Korngrenzenenergie.
- - Der Sinterinhibitor vermindert die Geschwindigkeit der Korngrenzendiffusion relativ zur Geschwindigkeit der internen Korndiffusion.

5

Besonders Verbindungen aus der Gruppe der Siliziumoxide, Nioboxide, Aluminiumoxide, Zirkonoxide und Magnesiumoxid wirken als Regulativ und Inhibitor für das Kornwachstum des elektronenemittierenden Materials der Oxidkathode.

10 Besonders bevorzugt ist es, dass der Sinterinhibitor aus Zirkonoxid besteht.

Es kann auch bevorzugt sein, dass der Sinterinhibitor aus Aluminiumsesquioxid besteht. Eine weitgehende Verhinderung des Kornwachstums, insbesondere im Temperatur- und Zeitintervall bis zur Bildung einer passivierenden Zwischenschicht, ist dadurch möglich.

15

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält das elektronenemittierende Material Yttrium zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit

20 Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform enthält das elektronenemittierende Material eine Dotierung aus einem dreiwertigen Lanthanoidmetall wie oder vierwertigem Thorium, um die sogenannte "Vergiftung" durch Sauerstoff zu mindern. Sie verhindern die partielle Desaktivierung des elektronenemittierenden Materials durch Sauerstoff, Wasserdampf und andere Gase.

25

Bevorzugt diese Dotierung in einer Menge von 120 bis maximal 500 ppm enthalten. Die Ionen der genannten Lanthanoidmetalle wie Lanthans, Cers, Praseodyms, Neodyms, Samariums, Europiums, Gadoliniums, Terbiums, Dysprosiums, Holmiums, Erbiums, Thuliums, Ytterbiums und Lutetiums sowie Thorium besetzen Gitterplätze oder Zwischen-

30 gitterplätze im Kristallgitter der Erdalkalimetalloxide.

Bevorzugt ist diese Dotierung des elektronenemittierenden Materials mit dreiwertigen Ionen bzw. vierwertigen Ionen ausgewählt aus der Gruppe Lanthans, Cers, Praseodyms, Neodyms, Samariums, Europiums, Gadoliniums, Terbiiums, Dysprosiums, Holmiums, Erbiums, Thuliums, Ytterbiiums und Lutetiums sowie Thorium, weil deren Ionenradien von > 93 pm mit denen des zweiwertigen Bariums und Strontiums vergleichbar sind. Diese Ionen können die Gitterplätze des Bariums im Wirtsgitter der Erdalkalioxide einnehmen und die Dotierung des Bariumoxidgitters erfolgt ohne größere Gitterdeformationen.

Charakteristisch für die elektronenemittierende Beschichtung der erfindungsgemäßen Oxidkathode ist ihre elektrische Leitfähigkeit, die in dem Temperaturbereich, der den üblichen Bedingungen in einer Kathodenstrahlröhre entspricht, zwischen $3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bis $12.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ liegt. Durch die kontrollierte Leitfähigkeit der Kathode wird eine lebensdauerermindernde Überheizung bzw. Unterheizung vermieden.

15

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das elektronenemittierende Material neben dem Oxidgemisch in einem Gewichtsverhältnis von Calciumoxid: Strontiumoxid und: Bariumoxid gleich 1:1.25:6 oder 1:12:22 oder 1:1.5:2.5 oder 1:4:6 auch eine Dotierung mit Yttrium (III)-Ionen in einer Menge von ≤ 0.3 Gew.-%, bevor-

20

zugt 50 bis 300 ppm, zur Verbesserung der Leitfähigkeit des elektronenemittierenden Materials, eine weitere Dotierung mit einem der dreiwertigen Ionen von Lanthans, Cers, Praseodyms, Neodyms, Samariums, Europiums, Gadoliniums, Terbiiums, Dysprosiums, Holmiums, Erbiums, Thuliums, Ytterbiiums und Lutetiums oder mit vierwertigem Thorium(IV), um die Leitfähigkeit zu verbessern und einen Zusatz von Zirkon-

25

dioxid als Sinterinhibitor in einer Menge ≤ 0.5 Gew.-%.

Zur Herstellung der Rohmasse für die Kathodenbeschichtung werden die Carbonate der Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium gemahlen und miteinander und mit einer Ausgangsverbindung für das Oxid der Lanthanoiden Lanthan, Cer, Praseodym,

30

Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium,

Thulium, Ytterbium und Lutetium bzw. Thoriumoxid im gewünschten Gewichtsverhältnis gemischt. Bevorzugt werden als Ausgangsverbindungen für die Oxide der Lanthanoidmetalle die Lanthanoidnitrate oder Lanthanoidhydroxide.

- 5 Für eine Oxidkathode mit durch einen Sinterinhibitor verbesserten Eigenschaften ist es wünschenswert, dass das Ausgangspulver für das elektronenemittierende Material bereits kristalline Phasen mit dem Sinterinhibitor enthält. Nur so erscheint es möglich beim Sintervorgang gleich von Anfang an das Kornwachstum der Kristallite drastisch zu begrenzen oder gänzlich zu verhindern.

- 10 Dazu werden gemäß einer modifizierten Ausführungsform des oben beschriebenen Verfahrens die Oxide aus den wasserlöslichen Salzen gemeinsam durch Kopräzipitation gefällt in Gegenwart mindestens einer wasserlöslichen Ausgangsverbindung eines Sinterinhibitors, um ein elektronenemittierendes Material zu erhalten, das weiterhin
15 mindestens einen Sinterinhibitor enthält.

- So wird während der Kalzinierung eine sehr homogene Vermischung der Oxide erreicht und die Sinterinhibitor-Wirkung auf das elektronenemittierende Material bzw. auf den Vorläufer (precursor) maximiert. Gleichzeitig wird schon während der Aufheizzeit
20 des Kalzinierungsschrittes die Beweglichkeit der Ba-Partikel auf der oxidischen Oberfläche eingeschränkt, wodurch sehr kleine Barium-Cluster konserviert werden. Schließlich bewirkt das Kohlendioxid, welches während der Kalzinierung bei etwa 350–400°C als Gas entweicht, die Ausbildung einer sekundären Gasporenstruktur, wie sie bei der Herstellung des elektronenemittierenden Materials erwünscht ist.

25

Typischerweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Calciumcarbonat: Strontiumcarbonat : Bariumcarbonat gleich 1:1.25:6 oder 1:12:22 oder 1:1.5:2.5 oder 1:4:6.

- Der Anteil an der metallischen Dotierung mit Yttrium, Scandium, Europium, Terbium,
30 Zirkon, Titan und Hafnium beträgt typischerweise ≤ 0.3 %, bevorzugt ist ein Anteil von 50 bis 100 ppm bezogen auf die elektronenemittierende Masse.

Der Anteil an einer Dotierung mit einem Oxid ausgewählt aus den Oxiden des Scandiums, Yttriums, Lanthans, Cers, Praseodyms, Neodyms, Samariums, Europiums, Gadoliniums, Terbiiums, Dysprosiums, Holmiums, Erbiums, Thuliums, Ytterbiiums und
5 Lutetiums beträgt $\leq 3.0\%$. Bevorzugt ist eine Dotierung in einer Menge von 120 bis maximal 500 ppm.

Der Sinterinhibitor wird bevorzugt in einer Menge $\leq 0.5\%$ zugefügt.

10 Die Rohmasse kann noch mit einer Bindemittelzubereitung gemischt werden. Die Bindemittelzubereitung kann als Lösungsmittel Wasser, Ethanol, Ethylnitrat, Ethylacetat oder Diethylacetat enthalten.

Die Rohmasse für die Kathodenbeschichtung wird dann durch Pinseln, Tauchen, katalytische Abscheidung oder Sprühen auf den Träger aufgebracht. Die beschichtete
15 Kathode wird in die Kathodenstrahlröhre eingebaut. Während des Evakuierens der Kathodenstrahlröhre wird die Kathode formiert. Durch Erhitzen auf etwa 650 bis 1100°C werden die Erdalkalicarbonate zu den Erdalkalioxiden unter Freisetzung von CO und CO₂ umgesetzt und bilden dann einen porösen Sinterkörper. Wesentlich bei diesem
20 Umwandlungsprozess ist die kristallographische Veränderung durch Mischkristallbildung, die Voraussetzung für eine gute Oxidkathode ist. Nach diesem "Abbrennen" der Kathode erfolgt die Aktivierung, die den Zweck hat, überschüssiges, in die Oxide eingelagertes, elementares Erdalkalimetall zu liefern. Das überschüssige Erdalkalimetall entsteht durch Reduktion von Erdalkalimetalloxid. Bei der eigentlichen Reduktions-
25 aktivierung wird das Erdalkalioxid durch das freigesetzte CO oder Aktivatormetall aus der Kathodenbasis reduziert. Hinzu kommt eine Stromaktivierung, die das erforderliche freie Erdalkalimetall durch elektrolytische Vorgänge bei hohen Temperaturen erzeugt.

Ausführungsbeispiel 1

Wie in Fig. 1 gezeigt, weist eine Kathode für eine Kathodenröhre gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung eine kappenförmige Kathodenbasis, die aus einer Legierung von Nickel mit 0.05 Gew.-% Mg, 0.035 Gew.-% Al und 2.0 Gew.-% W besteht, auf. Die Kathodenbasis befindet sich am oberen Ende eines zylindrischen Kathodenträgers (Muffe), in der die Heizung montiert ist.

Die Kathode weist auf der Oberseite der Kathodenbasis eine Kathodenbeschichtung auf. Um die Kathodenbeschichtung zu bilden, wird die Kathodenbasis zunächst gereinigt. Dann werden Pulver von Ausgangsverbindungen für die Oxide in einer Lösung aus Ethanol, Butylacetat und Nitrocellulose suspendiert.

Das Pulver mit den Ausgangsverbindungen für die Oxide besteht beispielsweise aus Barium-Strontium-Carbonat im Gewichtsverhältnis 1:1.25 mit 70 ppm Yttriumoxid. Als Additiv zur Minderung der Sauerstofffestkörperdiffusion in den Körnern enthält die Mischung der Ausgangsverbindungen 100 ± 15 ppm La_2O_3 , welches ebenfalls zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit beiträgt. Als Sinterinhibitor enthält die Mischung 0.25% ZrO_2 .

Diese Suspension wird auf die Kathodenbasis aufgesprüht. Die Schicht wird bei einer Temperatur von 1000°C zunächst ohne und dann mit Strombelastung formiert, um die Legierung und Diffusion zwischen dem Kathodenmetall der Metallbasis und den Metallpartikeln zu bewirken.

Die so gebildete Oxidkathode hat eine Leitfähigkeit von $1 * 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei Betriebstemperatur von 1050 K, eine Gleichstrombelastbarkeit von 4 A/cm^2 bei einer Lebensdauer von 20 000 h und einem Röhreninnendruck von $2 * 10^{-9}$ bar.

Ausführungsbeispiel 2:

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung besteht die kappenförmige Kathodenbasis aus einer Legierung von Nickel mit 0.12 Gew.-% Mg, 0.09 Gew.-% Al
5 und 3.0 Gew.-% W.

Die emittierende Oxidschicht besteht nach ihrer Formierung aus Barium-Strontium-oxid im Gewichtsverhältnis 1:1 mit 90 ppm Yttriumoxid, und enthält zusätzlich
10 nadelförmige Nickelpartikel zur Reduzierung der sog. Cutoff Drift der Elektronenkanone.

Als Additiv zur Minderung der Sauerstofffestkörperdiffusion in den Körnern enthält die Mischung der Ausgangsverbindungen 90 ± 15 ppm Nd_2O_3 , welches ebenfalls zur
Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit beiträgt. Als Sinterinhibitor enthält die
15 Mischung. 0.2% Nb_2O_5 .

Die so gebildete Oxidkathode hat eine Leitfähigkeit von $1,2 * 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei Betriebstemperatur von 1050 K, eine Gleichstrombelastbarkeit von $4,5 \text{ A/cm}^2$ bei einer Lebensdauer von 20 000 h und einem Röhreninnendruck von $2 * 10^{-9}$ bar.

PATENTANSPRÜCHE

1. Vakuumelektronenröhre, ausgerüstet mit mindestens einer Oxidkathode, die einen Kathodenträger mit einer Kathodenbasis aus einem Kathodenmetall und einem Kathodenkörper mit einer Kathodenbeschichtung aus einem elektronenemittierenden Material, das ein Erdalkalioxid, ausgewählt aus der Gruppe der Oxide des Calciums, Strontium und Bariums und einen Sinterinhibitor umfasst.
- 5
2. Vakuumelektronenröhre gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Sinterinhibitor aus der Gruppe der Siliziumoxide, Nioboxide,
10 Aluminiumoxide, Zirkonoxide und Magnesiumoxid ausgewählt ist.
3. Vakuumelektronenröhre gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Sinterinhibitor aus Zirkonoxid besteht.
- 5
4. Vakuumelektronenröhre gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Sinterinhibitor aus Aluminiumsesquioxid besteht.
- 20
5. Vakuumelektronenröhre gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass das elektronenemittierende Material eine Dotierung mit einem Metallion mit einer Ionenwertigkeit $\neq 2$ enthält.

6. Vakuumelektronenröhre gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass das elektronenemittierende Material eine Dotierung mit einem Metallion, ausgewählt aus den dreiwertigen Ionen des Lanthans, Cers, Praseodyms, Neodyms, Samariums, Europiums, Gadoliniums, Terbioms, Dysprosiums, Holmiums, Erbiums, Thuliums, Ytterbiums und Lutetiums und dem vierwertigen Ion des Thoriums, enthält.

5

7. Vakuumelektronenröhre gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

10

dass das elektronenemittierende Material weiterhin ein atomares Metall, ausgewählt aus der Gruppe Yttrium, Scandium, Europium, Terbium, Zirkonium, Titan und Hafnium, enthält.

8. Vakuumelektronenröhre gemäß Anspruch 8,

15

dadurch gekennzeichnet,

dass das elektronenemittierende Material das atomare Metall, in einer Menge von 50 ppm bis 300 ppm enthält.

9. Oxidkathode, die einen Kathodenträger mit einer Kathodenbasis aus einem

20

Kathodenmetall und eine Kathodenbeschichtung aus einem elektronenemittierenden Material, das ein Erdalkalioxid, ausgewählt aus der Gruppe der Oxide des Calciums, Strontium und Bariums, und einen Sinterinhibitor umfasst.

1/1

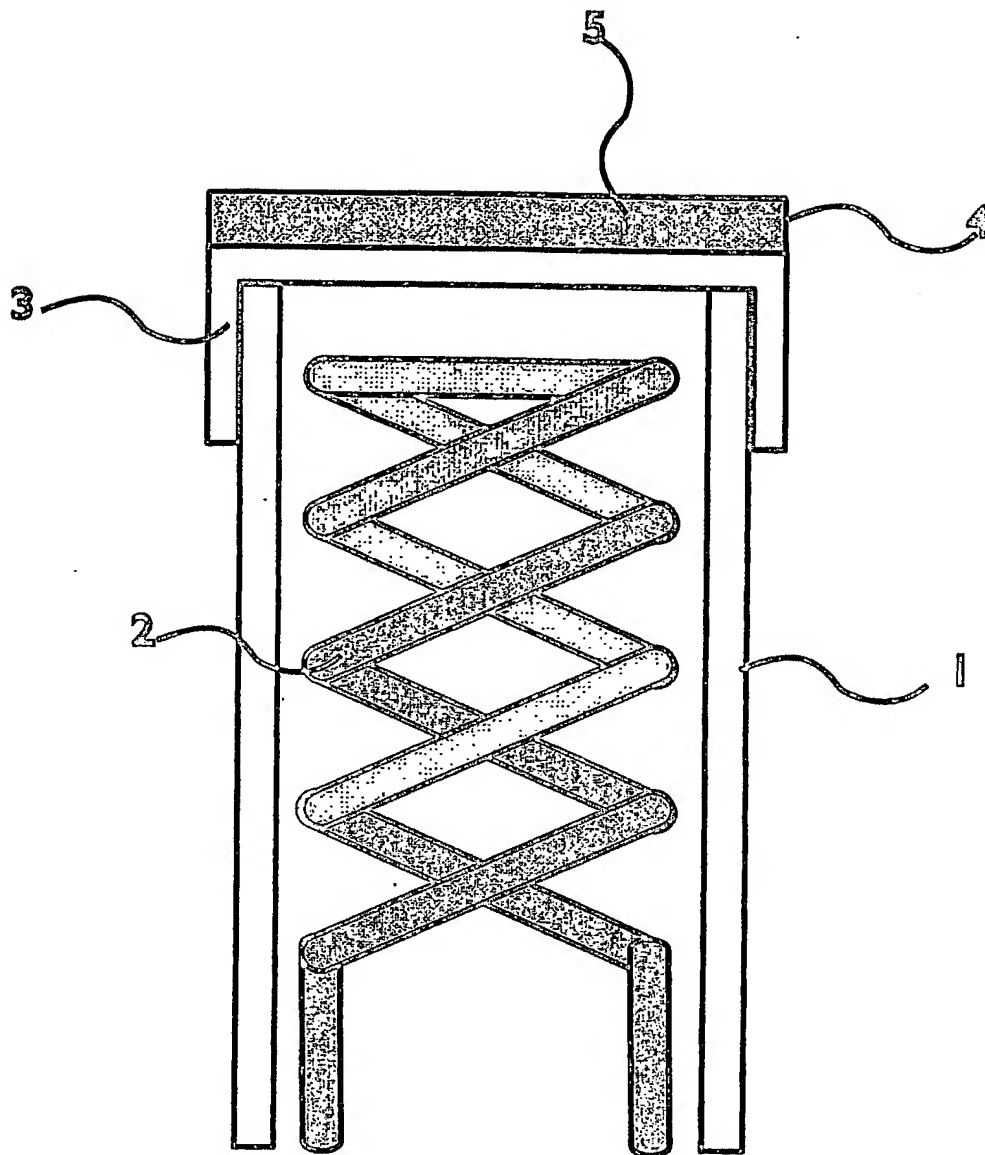


FIG. 1

ZUSAMMENFASSUNG

Vakuumelektronenröhre mit Oxidkathode

Vakuumelektronenröhre, insbesondere eine Kathodenstrahlröhre, ausgerüstet mit mindestens einer Oxidkathode, die einen Kathodenträger mit einer Kathodenbasis aus
5 einem Kathodenmetall und einem Kathodenkörper mit einer Kathodenbeschichtung aus einem elektronenemittierenden Material, das ein Erdalkalioxid, ausgewählt aus der Gruppe der Oxide des Calciums, Strontium und Bariums und einen Sinterinhibitor umfasst.

0 Fig. 1

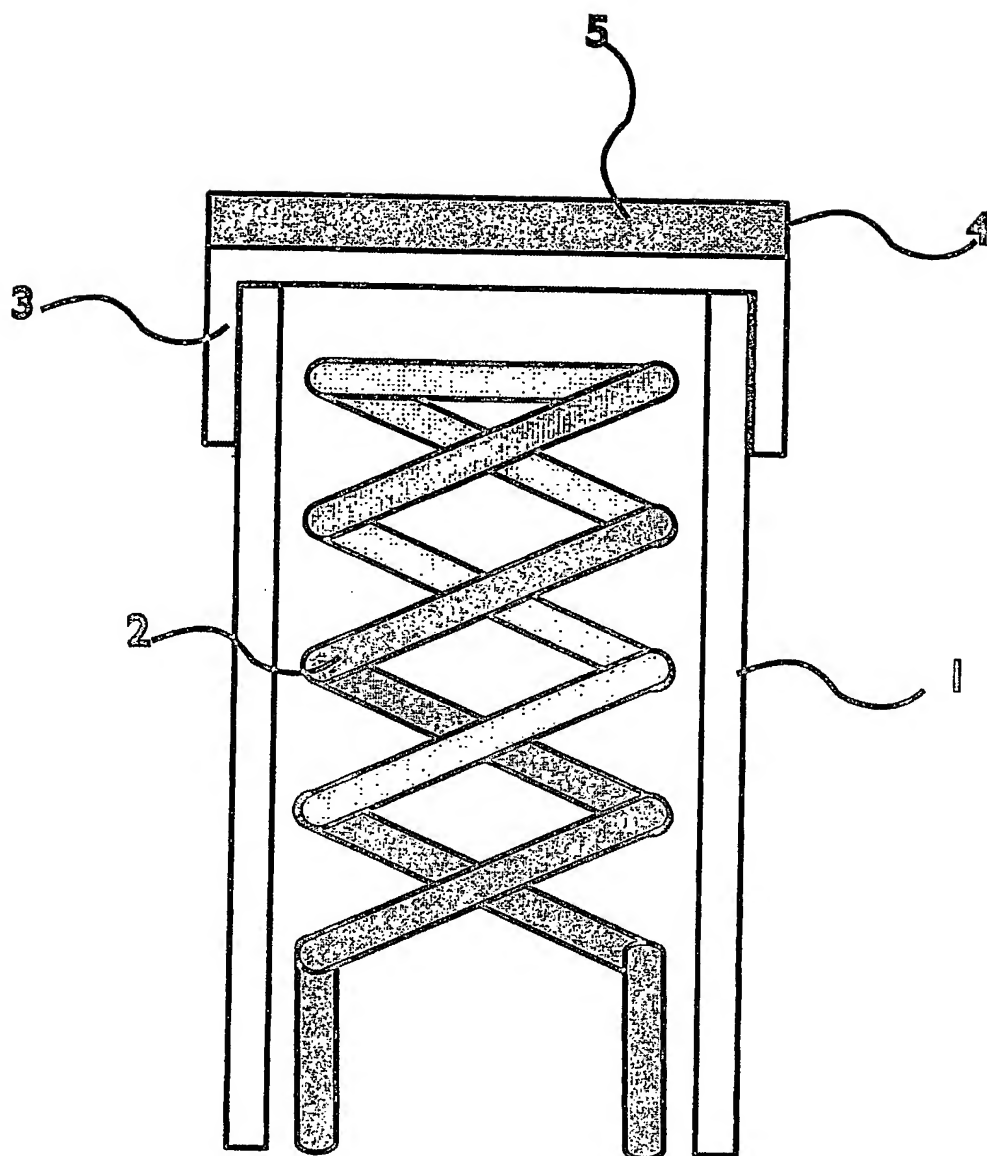


FIG. 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.